

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Ip0302905

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02118729.0

[43] 公开日 2002 年 11 月 27 日

[11] 公开号 CN 1381544A

[22] 申请日 2002.4.28 [21] 申请号 02118729.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 王利祥 闵长春 屠国力

只译摘要和
权利要求书

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 0 页

[54] 发明名称 分子内能量转移型侧链高分子发光材料
及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及分子内能量转移型侧链高分子发光材料及其制备方法。以 4-氨基-1,8-萘酰亚胺为基本原料合成高荧光量子效率官能化萘酰亚胺单体,通过(共)聚合反应构造出分子内能量转移型侧链高分子发光材料,通过高分子主链向侧链的能量转移,增强侧链萘酰亚胺类荧光染料的发光,实现其高荧光量子效率和萘酰亚胺类发光基元在分子内能量转移型侧链高分子发光母体的分子水平分散。

ISSN 1008-4274

材料，其特征在于所述烷基为甲基、乙基、己基、辛基。

3. 如权利要求 1 所述的一种分子内能量转移型侧链高分子发光材料，其特征在于所述烷氧基为丁氧基、己氧基、辛氧基。

4. 如权利要求 1 所述的一种分子内能量转移型侧链高分子发光材料，其特征在于所述苯基衍生物为苯基、对甲苯基。

5. 如权利要求 1 所述的一种分子内能量转移型侧链高分子发光材料，其特征在于所述萘基衍生物为 2-萘基、2-甲基 1-萘基。

6. 一种分子内能量转移型侧链高分子发光材料的制备方法，其特征在于工艺过程如下：

1) 官能化萘酰亚胺单体制备：将 4-氨基-1,8-萘酰亚胺的 4 位氨基以烷基、苯基衍生物或萘基衍生物取代，9 位以单端溴代的二烷氧基二溴代苯衍生物取代；

(1) 氮气保护下，将等摩尔量的氢氧化钾加入到 4-氨基-1,8-萘酰亚胺的二甲亚砜溶液中，电磁搅拌下于 90-150℃反应 5-25 分钟后，缓慢加入等摩尔量的单端溴代的二烷氧基二溴代苯衍生物，反应 10—14 小时；

(2) 反应产物倾入水中，二氯甲烷萃取，柱色谱分离获得纯中间产物；

(3) 分离出的中间产物在四氢呋喃或 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮 (DMPU) 中，在氢化钠或碘化亚铜的存在下，与二倍摩尔量的卤代烷烃或 3-30 倍摩尔量的卤代芳烃室温或 160-220℃下反应 2—14 小时，加水终止反应，二氯甲烷萃取，柱色谱分离产物，获得官

材料的制备方法，其特征在于所述二溴代的芳香类反应单体为 9,9-二辛基-2,7-二溴芴、对二溴苯、2,5-二己氧基-1,4-二溴苯、9,10-二溴蒽、9-己基-2,7-二溴咔唑或 2,5-二溴噻吩。

9. 如权利要求 6 所述的一种分子内能量转移型侧链高分子发光材料的制备方法，其特征在于所述双硼酸芳基衍生物为 2,4-二丁氧基-1,4-二硼酸基苯、2,4-二己氧基-1,4-二硼酸基苯、2,4-二辛氧基-1,4-二硼酸基苯或 1,4-二（三亚甲基硼酸酯）苯。

10. 如权利要求 6 所述的分子内能量转移型侧链高分子发光材料的制备方法，具有使掺杂的萘酰亚胺类发光基元化学分散的特点。

(Phys. Rev. B, 1997, 56, 4479)。但这些物理掺杂型发光器件存在器件稳定性较差等问题，其主要原因是掺杂剂有机分子在器件工作过程中易发生结晶和自身聚集，诱导器件内部薄膜的形态和聚集态发生变化，最终导致器件老化。

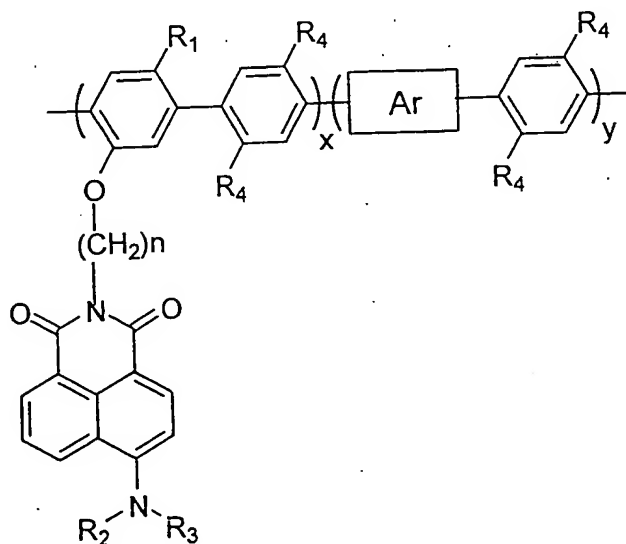
发明内容：本发明的目的是提供一种分子内能量转移型侧链高分子发光材料；

发明的另一目的是提供一种分子内能量转移型侧链高分子发光材料的制备方法。

基于物理掺杂型有机/高分子发光器件存在器件稳定性较差的问题和发展高效率高分子发光材料的实际需要，本发明采用具有高荧光量子效率的萘酰亚胺类荧光染料作为发光基团，通过柔性侧链将其化学键合到蓝光共轭高分子母体，构造出分子内能量转移型侧链高分子发光材料。通过高分子主链向侧链的能量转移，增强侧链萘酰亚胺类荧光染料的发光，实现其高荧光量子效率和萘酰亚胺类发光基元在高分子发光母体的分子水平分散，而非物理掺杂。

本发明提供的分子内能量转移型侧链高分子发光材料具有如下

结构：



30 小时，加水终止反应，二氯甲烷萃取，柱色谱分离产物，获得官能化萘酰亚胺单体。

2) 分子内能量转移型高分子发光材料制备：

采用 Suzuki 反应，在氮气气氛下向反应瓶中加入萘酰亚胺衍生物单体和二溴代的芳香类反应单体混合物，其中萘酰亚胺衍生物单体投料摩尔含量为 2.5%-100%，再加入等摩尔量的双硼酸芳基衍生物，用 30-120 倍摩尔量的四氢呋喃溶解，再加入 6-18 倍摩尔量的 2M 的无水碳酸钾溶液，加热回流后，加入硼酸的摩尔量 1-8% 的四（三苯基膦）合钯，反应 3-5 天后，用氯仿萃取产物，水洗，甲醇沉降，将产物置于索氏提取器，用丙酮抽提，产物真空干燥。

本发明采用如上的聚合方法，得到具有萘酰亚胺发光基元分子水平分散的，分子内能量转移型侧链聚合物。该类聚合物具有高的固态光致荧光量子效率，最大可超过 60%。

具体实施方式如下：

实施例 1：2-(6'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯合成。

在氮气气氛保护下，将 2.12g (10mmol) 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于 60 毫升二甲亚砜，再向溶液中加入 0.56g (10mmol) 粉末化的氢氧化钾，电磁搅拌下于 120℃ 反应十分钟，再逐渐加入 5.17g (10mmol) 2-(6-溴己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯，反应 14 小时，体系倾入水中，二氯甲烷萃取产物，硅胶柱色谱以石油醚/乙酸乙酯=2：1 为淋洗液分离产物，得黄色固体，产率 61%。

亚砷溶液，反应 8 小时，体系加水分解，二氯甲烷萃取产物，硅胶柱色谱以石油醚/乙酸乙酯=2：1 为淋洗液分离产物，得亮黄色固体，产率 96%。

实施例 5: 2-(6'-(4'-N,N-二乙氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下，将 0.216g (0.33mmol) 2-(6'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯溶于二甲亚砷 (3 毫升) 中，再向溶液中逐渐加入 0.04g (0.67mmol) 60%的氢化钠，室温下磁力搅拌反应十分钟，再逐滴加入 0.087g(0.8mmol)溴乙烷的 2 毫升二甲亚砷溶液，反应 8 小时。体系加水分解，二氯甲烷萃取产物，硅胶柱色谱以石油醚/乙酸乙酯=2：1 为淋洗液分离产物，得亮黄色固体，产率 90%。

实施例 6: 2-(6'-(4'-N,N-二苯基氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下，将 0.393g (0.6mmol) 2-(6'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯，1.51g(9.6mmol)溴苯，0.13g(0.9mmol)无水碳酸钾，0.008g (0.03mmol)18-冠-6，0.025g(0.06mol)碘化亚铜的混合物，用 0.07 毫升 DMPU 为溶剂。磁力搅拌下于 190℃反应 40 小时。二氯甲烷萃取产物，用 1N 的盐酸洗一次，氨水洗至水层无色，水洗多次，硅胶柱色谱以石油醚/乙酸乙酯=1.5：8.5 为淋洗液分离产物，得橘红色固体，产率 52%。

实施例 7: 2-(6'-(4'-N,N-二对甲苯基氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)

亚胺-9'-烷基)乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯, 其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 4。产物为亮黄色固体, 产率 89%。

实施例 11: 2-(6'-(4'-N,N-二甲氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)十二烷氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

将反应单体 2-(6'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯替代为 0.244g(0.33mmol) 2-(6'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)十二烷氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯, 其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 4。产物为亮黄色固体, 产率 94%。

实施例 12: 高分子发光材料合成与表征

在氮气气氛保护下, 将 0.293g(0.8mmol) 2,4-二己氧基-1,4-二硼酸基苯, 0.538g (0.8mmol) 2-(6'-(4'-N,N-二甲氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯溶于 6 毫升四氢呋喃, 再向溶液中加入 4 毫升 2M 碳酸钾溶液, 混合物在电磁搅拌下加热回流。随后加入 28.8mg (0.02mmol) 四(三苯基膦)钯, 反应回流 3 天。冷却后反应产物用氯仿萃取, 水洗多次, 甲醇沉降三次。将产物置于索氏提取器, 用丙酮抽提一天。产物真空干燥, 得绿色固体, 产率 33%。产物性能如下: 重均分子量为 37200; 热分解温度为 410℃; 紫外最大吸收为 348nm 和 425nm; 固体荧光发射为 512nm; 固态荧光量子效率为 20.4%。

实施例 13: 高分子发光材料合成与表征

为获得共聚高分子, 反应单体由两种改变为三种。具体反应单体投料比如下: 0.293g (0.8mmol) 2,4-二己氧基-1,4-二硼酸基苯, 0.108g

芴，其它条件与处理步骤同实施例 12。产物为绿色固体，产率 37%。
产物性能如下：重均分子量为 26100，热分解温度为 408℃，固体紫外最大吸收为 370nm，固体荧光发射为 484nm，固态荧光量子效率为 29.2%。

实施例 16：高分子发光材料合成与表征

为获得共聚高分子，反应单体由两种改变为三种。具体反应单体投料比如下：0.293g (0.8mmol) 2,4-二己氧基-1,4-二硼酸基苯，0.014g (0.02mmol) 2-(6'-(4'-N,N-二甲氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯，0.427g (0.78mmol) 9,9-二辛基-2,7-二溴芴，其它条件与处理步骤同实施例 12。产物为绿色固体，产率 31%。
产物性能如下：重均分子量为 21500，热分解温度为 405℃，固体最大紫外吸收为 371nm，固体荧光发射为 482nm，固态荧光量子效率为 23.0%。

实施例 17：高分子发光材料合成与表征

将反应单体 9,9-二辛基-2,7-二溴芴替代为 0.151g (0.64mmol) 对二溴苯，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 13。产物为绿色固体，产率 34%。

实施例 18：高分子发光材料合成与表征

将反应单体 9,9-二辛基-2,7-二溴芴替代为 0.279g (0.64mmol) 2,5-二己氧基-1,4-二溴苯，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 13。产物为绿色固体，产率 36%。

实施例 19：高分子发光材料合成与表征

骤同实施例 13。产物为绿色固体，产率 39%。

实施例 25：高分子发光材料合成与表征

将反应单体 2-(6'-(4'-N,N-二甲氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯代为 0.128g (0.16mmol) 2-(6'-(4'-N,N-二苯基氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 13。产物为黄色固体，产率 39%。

实施例 26：高分子发光材料合成与表征

将反应单体 2-(6'-(4'-N,N-二甲氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯代为 0.132g (0.16mmol) 2-(6'-(4'-N,N-二对甲苯基氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 13。产物为黄色固体，产率 34%。

实施例 27：高分子发光材料合成与表征

将反应单体 2-(6'-(4'-N,N-二甲氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯代为 0.144g (0.16mmol) 2-(6'-(4'-N,N-二萘基氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 13。产物为黄色固体，产率 35%。

实施例 28：高分子发光材料合成与表征

将反应单体 2-(6'-(4'-N,N-二甲氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯代为 0.149g (0.16mmol) 2-(6'-(4'-N,N-二(2-

Application No. 02118729.0 (CN1381544A)

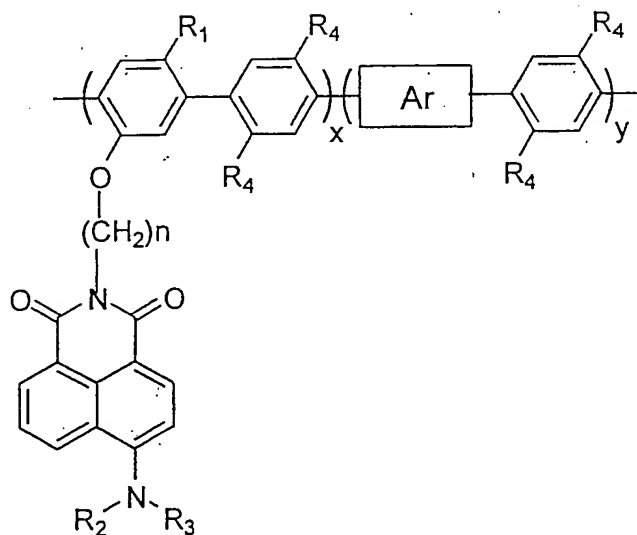
Title: Intramolecular Energy Transfer Type Pendant Chain Polymeric Luminous Material and its Preparation

Abstract:

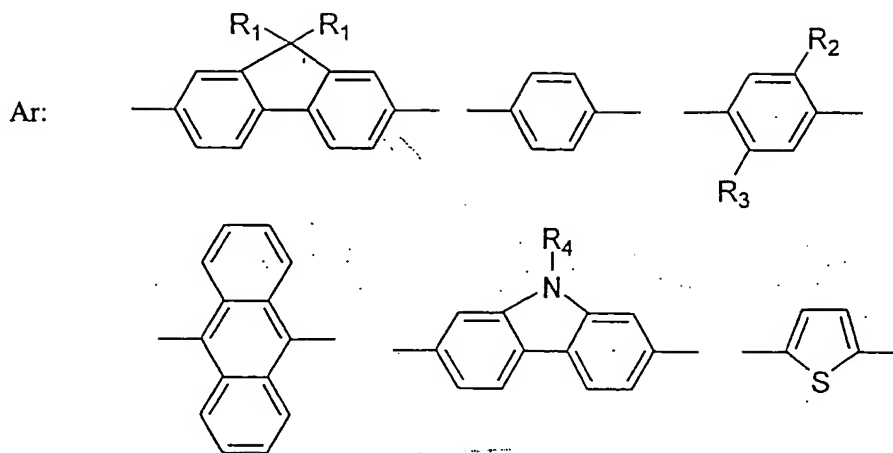
This invention relates to an intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material and its preparation. Taking 4-amino-1,8-naphthalimide as main raw material, a functionalized naphthalimide monomer with high fluorescence quantum efficiency was synthesized, and an intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material was produced by (co)polymerization. By means of transferring energy from polymeric main chain to pendant chain, the luminescence of said naphthalimide fluorochrome was enhanced, the high fluorescence quantum efficiency achieved and the luminous element of the naphthalimide dispersed to reach a molecular level in the polymeric luminous matrix.

Claims:

1. An intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material characterized by having the following structure:



wherein R₁, R₂, R₃ and R₄ each is H, alkyl, alkoxy, phenyl or naphthyl derivative, R₁, R₂, R₃ and R₄ can be identical or different;



$$n = 2-12; 0 < x \leq 1; 0 \leq y < 1; x + y = 1.$$

2. The intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material according to claim 1, characterized by said alkyl is methyl, ethyl, hexyl, or octyl.
3. The intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material according to claim 1, wherein said alkoxy is butoxy, hexoxy or octoxy.
4. The intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material according to claim 1, wherein said phenyl derivative is phenyl or p-tolyl.
5. The intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material according to claim 1, wherein said naphthyl derivative is 2-naphthyl, or 2-methyl-1-naphthyl.
6. A process for preparing the intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material, comprising the steps of:
 - 1) preparing the functionalized naphthalimide monomer: substituting the 4-amino of the 4-amino-1,8-naphthalimide by alkyl, phenyl or naphthyl derivative, substituting the 9-position by a single terminal brominated dialkoxy-dibromo-benzene derivative;
 - (1) under the protection of N_2 atmosphere, adding equimolar potassium hydroxide into a dimethyl sulfoxide solution of 4-amino-1,8-naphthalimide, under magnetic stirring, after reacting at 90-150 °C for 5-25 min, adding slowly equimolar the single terminal brominated dialkoxy-dibromobenzene derivative and reacting for 10-14 hours;
 - (2) pouring the reaction product into water, extracting with dichloromethane,

- separating by column chromatography to obtain a pure intermediate product;
- (3) reacting the separated intermediate product with haloalkane (mole ratio 1:2) or haloarene (mole ratio 1:3-30) in tetrahydrofuran or 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidone (DMPU), in the presence of sodium hydride or cuprous iodide, at room temperature or 160-220 °C for 2-14 hours, adding water to terminate the reaction, extracting with dichloromethane, separating the product by column chromatography to obtain a functionalized naphthalimide monomer;
- 2) preparing the intramolecular energy transfer type polymeric luminous material: using Suzuki reaction, under the nitrogen atmosphere, into a reaction flask, adding a mixture of naphthalimide derivative monomer and the reactive monomer of dibromo-aromatics wherein the amount of the fed naphthalimide derivative monomer is 2.5-100 mol%, then adding equimolar diborono-aryl derivative, dissolving with 30-120 mole equivalent of tetrahydrofuran, then adding 6-18 mole equivalent of 2 M anhydrous potassium carbonate solution, after heating and refluxing, adding 1-8 mol% (based on the boric acid) of palladium tetra(triphenylphosphine), after reacting for 3-5 days, extracting the product with chloroform, washing with water, setting out from methanol, placing into an extractor and extracting with acetone, vacuum drying.
7. The process for preparing the intramolecular energy transfer type product chain polymeric luminous material according to claim 6, characterized by said naphthalimide derivative monomer is: 2-(6'-(4'-N,N-dimethylamino-1',8'-naphthalimido-9'-alkyl)hexoxy)-5-hexoxy-1,4-dibromobenzene, 2-(6'-(4'-N,N-diethylamino-1',8'-naphthalimido-9'-alkyl)hexoxy)-5-hexoxy-1,4-dibromobenzene, 2-(6'-(4'-N,N-diphenylamino-1',8'-naphthalimido-9'-alkyl)hexoxy)-5-hexoxy-1,4-dibromobenzene, 2-(6'-(4'-N,N-di(p-tolylamino)-1',8'-naphthalimido-9'-alkyl)hexoxy)-5-hexoxy-1,4-dibromobenzene, 2-(6'-(4'-N,N-dinaphthylamino-1',8'-naphthalimido-9'-alkyl)hexoxy)-5-hexoxy-1,4-dibromobenzene, or 2-(6'-(4'-N,N-di(2-methyl-1-naphthyl)amino-1',8'-naphthalimido-9'-alkyl)hexoxy)-5-hexoxy-1,4-dibromobenzene, 2-(6'-(4'-N,N-dimethylamino-1',8'-naphthalimido-9'-alkyl)dodecoxy)-5-hexoxy-1,4-dibromobenzene, or 2-(6'-(4'-N,N-dimethylamino-1',8'-naphthalimido-9'-alkyl)ethoxy)-5-hexoxy-1,4-dibromobenzene.
8. The process for preparing the intramolecular energy transfer type product chain polymeric luminous material according to claim 6, wherein said reaction monomer of dibromo-aromatics is 9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene, p-dibromobenzene, 2,5-dihexoxy-1,4-dibromobenzene, 9,10-dibromoanthracene, 9-hexyl-2,7-dibromocarbazole or 2,5-dibromothiophene.
9. The process for preparing the intramolecular energy transfer type product chain polymeric luminous material according to claim 6, wherein said diborono-aryl derivative is 2,4-dibutoxy-1,4-diborono benzene, 2,4-dihexoxy-1,4-diboronobenzene, 2,4-dioctoxy-1,4-diboronobenzene, or 1,4-di(trimethylene borate) benzene.
10. The process for preparing the intramolecular energy transfer type pendant chain polymeric luminous material according to claim 6, which is characterised in that the luminophor matrixs of the mixed naphthalimide are chemically dispersed.